

氏 名	上 田 一 正 うえ だ かず まさ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 660 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on Analytical Chemistry of Ternary Complexes (三元錯体の分析化学的研究)

(主 査)
論文調査委員 教 授 重 松 恒 信 教 授 藤 永 太 一 郎 教 授 波 多 野 博 行

論 文 内 容 の 要 旨

配位不飽和な中性あるいは荷電金属錯体を溶媒抽出可能な中性飽和錯体に変えるのに、付加錯体、イオン会合錯体のような三元錯体を利用する方法が近年多数見受けられ、分析化学的にも興味深い。しかしながら溶媒抽出における協同効果の研究やイオン会合系抽出の抽出平衡についての定量的な検討は十分ではない。申請者の論文は、溶媒抽出における協同効果の代表的付加錯体として、非水溶媒中で銅 β -ジケトン錯体と複素環ルイス塩基の 1 : 1 付加錯体の生成平衡を調べてその熱力学的挙動を追跡することにより、付加錯体の安定度に及ぼす主要因子につき検討、ついでイオン会合型錯体による溶媒抽出系として 3 d 型 2 価遷移金属の 4- (2-チアゾリルアゾ) レゾルシノール錯体とゼフィラミンのイオン対の抽出挙動につき検討して、その結果を微量コバルトの選択的分離定量法に応用したものである。

主論文 I では、銅付加錯体の安定度定数を求め、その温度依存性から熱力学的諸定数を得て、付加錯体の生成について考察している。その結果、付加錯体の安定度は、2, 6-ルチジン $\ll$ キノリン $<$ α -ピコリン $\leq$ 2, 5-ルチジン $<$ 2, 4-ルチジン $<$ ビリジン $<$ イソキノリン $<$ β -ピコリン $<$ γ -ピコリン $<$ 2-メチルピペリジン $<$ 3-メチルピペリジン $<$ ピペリジン $<$ 4-メチルピペリジン $<$ ピロリジンの順で、この序列はルイス塩基の塩基性度とその立体効果に依存することを示し、熱力学定数により説明している。溶媒効果については、アセトン $<$ 酢酸ブチル $<$ 4-メチル-2-ペンタノン $<$ クロロホルム $<$ ニトロベンゼン $<$ トルエン $\leq$ ベンゼン $<$ クロルベンゼンの順で、塩基及び銅錯体の溶媒和が関係するとしている。また配位子効果については付加錯体の安定度は $dpm < aa < ba \ll taa < pta \leq bfa < fta < tta$ の順で、この序列は pta を除きある程度配位子の pK_a に対応するが、他の因子の影響も大きいことを明らかにしている。

主論文 II では、4 (2-チアゾリルアゾ) レゾルシノール、TAR と Co, Ni, Cu, Zn のアニオン錯体とゼフィラミンカチオンのイオン会合体をクロロホルム抽出する際の抽出三元錯体の組成を 1 : 2 : 2 であるとし、抽出平衡を解析して、抽出定数は $Co \gg Zn > Cu > Ni$ の順で、これは金属イオンの水和エンタルピーと同じ序列にあることから、ゼフィラミンにより錯体アニオンの水の除去が促進されることが抽出のための要因となるとしている。主論文 III では、TAR とゼフィラミンによる金属のイオン対抽出吸光光度

定量を試み、特にコバルトについて選択的微量定量法を確立している。すなわち pH 8 より抽出して、Co, Zn, Ni の 2ppm, Cu の 2,5ppm を定量できる方法を提出、さらにマスキング剤を使用することにより Mn, Zn, Cd, Cr, Fe, Ni, Cu, Hg などの共存下で微量 Co を精度よく定量しているが、実用的にも優れた方法と言える。

論文審査の結果の要旨

付加錯体やイオン会合錯体のような三元錯体を利用する溶媒抽出法が近年多数見受けられる。分析化学的には溶媒抽出における協同効果の利用、吸光光度法、蛍光法における感度の増大など実用面で広く興味をもたれている。申請者の論文は、これら三元錯体に関して研究したものである。

先づ、溶媒抽出における協同効果の代表的付加錯体として、銅 β -ジケトン錯体と複素環ルイス塩基の 1 : 1 付加錯体の生成平衡を非水溶媒中で検討し、その熱力学的定数を用いて、付加錯体の安定度定数に及ぼす因子を明らかにした。すなわち、付加錯体の安定度定数は温度の上昇とともに低下するが、(1)ルイス塩基の効果：安定度の順序は塩基の pK_a 値とその置換基の立体効果に関係する、(2)溶媒の効果：付加錯体の安定度はルイス塩基及び銅 β -ジケトン錯体の溶媒和に関係し、熱力学的定数から溶媒を 3 系列に大別できる、(3)キレート配位子の効果：安定度の順序はピバロイルトリフルオロアセトンを除き、配位子の pK_a 値に対応するが、他の因子の影響も大きいことを明らかにしている。ついで 4-(2-チアゾリルアゾ) レゾルシノールの 3 d 型の 2 価遷移金属錯体とゼフィラミンのイオン対抽出について検討し、抽出錯体は M:TAR:Z=1:2:2 組成の三元錯体であって、その抽出定数は $Co \gg Zn > Cu > Ni$ の順で、金属イオンの水和エンタルピーの大きさの順と一致することを示した。さらに、この系の抽出平衡及び吸収スペクトルの検討の結果から、これら金属の抽出吸光光度定量への応用を試み、Co, Ni, Zn, Cu の微量定量法を求め、マスキング剤を用いて実用的にも優れた Co の選択的定量法を確立している。

以上、申請者は三元錯体の生成平衡について検討し、分析化学的に興味ある重要な知見を得たものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。

また参考論文 11 編は溶媒抽出、抽出吸光光度法などによる微量金属の定量法の研究であって、申請者のこの方面における豊富な知識と優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。